

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-330822
 (43)Date of publication of application : 14.12.1993

(51)Int.Cl.

C01G 1/00
 C01G 29/00
 C30B 23/08
 C30B 29/22
 H01B 13/00
 H01L 39/24
 // H01B 12/06

(21)Application number : 04-133973
 (22)Date of filing : 26.05.1992

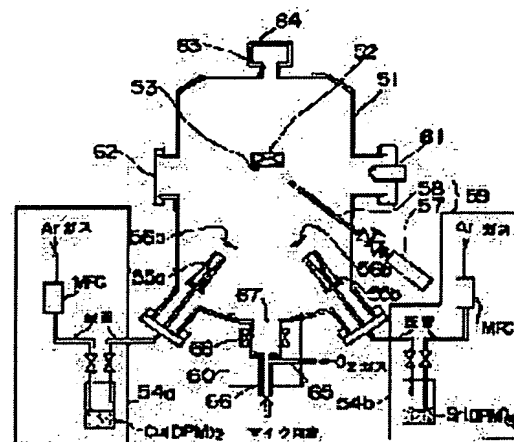
(71)Applicant : FUJITSU LTD
 (72)Inventor : OTANI NARIMOTO
 NOSHIRO HIDEYUKI

(54) METHOD FOR PRODUCING OXIDE SUPERCONDUCTOR FILM AND DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the device to produce an oxide superconductor film contg. the element difficult to oxidize while maintaining a sufficient oxidizing power even at low pressure

CONSTITUTION: This device consists of a chamber 51, a device for ventilating the chamber 51, a holder 52 for a substrate 53 provided in the chamber 53, means 54a and 54b for supplying gaseous organometallics contg. the elements constituting an oxide superconductor, a first oxidizing gas feed means 60 for supplying a first gas contg. activated oxygen to react with the gaseous organometallics in the vapor phase and a second oxidizing gas feed means 59 for supplying a second gas contg. oxygen to be blown against a film formed on the substrate 53.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-330822

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 1/00	S			
29/00	Z A A			
C 3 0 B 23/08	M	9040-4G		
29/22	5 0 1 D	7821-4G		
H 0 1 B 13/00	5 6 5 D	8936-5G		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-133973

(22)出願日 平成4年(1992)5月26日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72)発明者 大谷 成元

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 能代 英之

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74)代理人 弁理士 岡本 啓三

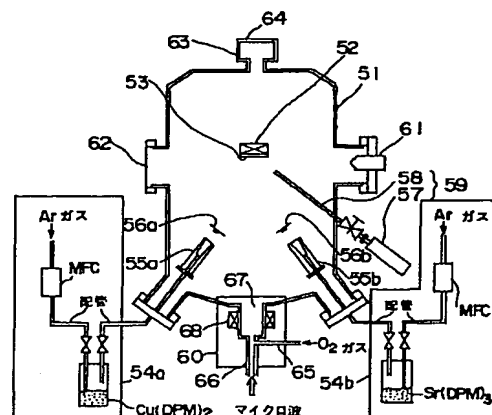
(54)【発明の名称】 酸化物超伝導体膜の製造装置及び酸化物超伝導体膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】本発明は、酸化しにくい構成元素を含む酸化物超伝導体膜を形成する酸化物超伝導体膜の製造装置に関し、低圧でも十分な酸化力を保持して酸化物超伝導体の形成が可能な酸化物超伝導体膜の製造装置の提供を目的とする。

【構成】チャンバ51と、チャンバ51内の排気装置と、チャンバ51内に設けられた被形成基板53を載置する基板保持具52と、酸化物超伝導体を構成する元素を含む有機金属ガスを供給する原料供給手段54a、54bと、有機金属ガスと気相において反応させる活性化された酸素を含む第1のガスを供給する第1の酸化性ガス供給手段60と、被形成基板53に形成された膜に吹きつける酸素を含む第2のガスを供給する第2の酸化性ガス供給手段59とを含み構成する。

本発明の実施例のMOMBE装置の構成図



- | | |
|---------------------------|------------------|
| 51: チャンバ | 61: RHEED のEガン |
| 52: 基板保持具 | 62: RHEED のスクリーン |
| 53: 被形成基板 (原料供給手段) | 63: シュラウド |
| 54a, 54b: 原料供給部 | 64: 質量分析装置 |
| 55a, 55b, 67: ガス放出口 | 65: ガス導入口 |
| 56a, 56b: シャッタ | 66: 導波管 |
| 57: NO ₂ ガスポンプ | 68: 電磁コイル |
| 58: ガス導入ノズル | |
| 59: 第2の酸化性ガス供給手段 | |
| 60: 第1の酸化性ガス供給手段 | |

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チャンバと、該チャンバ内の排気装置と、前記チャンバ内に設けられた被形成基板を載置する基板保持具と、酸化物超伝導体を構成する元素を含む有機金属ガスを供給する原料供給手段と、前記有機金属ガスと気相において反応させる活性化された酸素を含む第1のガスを供給する第1の酸化性ガス供給手段と、被形成基板に形成された膜に吹きつける酸素を含む第2のガスを供給する第2の酸化性ガス供給手段とを有する酸化物超伝導体膜の製造装置。

【請求項2】 減圧雰囲気中に置いた被形成基板を、酸化物超伝導体を構成する元素を含む有機金属ガスに曝すとともに、前記有機金属ガスと気相において反応させる活性化された酸素を含むガスを前記減圧雰囲気中に導入し、かつ、前記被形成基板に形成された膜に酸素を含むガスを吹きつけることを特徴とする酸化物超伝導体膜の製造方法。

【請求項3】 前記有機金属ガスと気相において反応させる活性化された酸素を含むガスは、ECRにより活性化された酸素を含むガスであることを特徴とする請求項2記載の酸化物超伝導体膜の製造方法。

【請求項4】 前記被形成基板に形成された膜に吹きつける酸素を含むガスは、オゾンガス又は窒素酸化物ガスであることを特徴とする請求項2又は請求項3記載の酸化物超伝導体膜の製造方法。

【請求項5】 前記減圧雰囲気下における圧力は、 10^{-4} Torr以下であることを特徴とする請求項2、請求項3又は請求項4記載の酸化物超伝導体膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】（目次）

- ・産業上の利用分野
- ・従来の技術（図5～図10）
- ・発明が解決しようとする課題
- ・課題を解決するための手段
- ・作用
- ・実施例（図1～図4）
- ・発明の効果

【0002】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化物超伝導体膜の製造装置及び酸化物超伝導体膜の製造方法に関し、より詳しくは、特に、酸化しにくい構成元素を含む酸化物超伝導体膜を形成する酸化物超伝導体膜の製造装置及び酸化物超伝導体膜の製造方法に関する。

【0003】

【従来の技術】近年、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物が超伝導体特性を示すことが見いだされ、研究されるようになってきている。ペロブスカイト構造を有する酸化物超伝導体は転移温度（ T_c ）が高く、液体窒素中で使用できる可能性がでてきた。

【0004】この酸化物超伝導体を用いて線材、配線及

びジョセフソン素子への応用などエレクトロニクス分野での応用が期待されている。図3（a）、（b）は酸化物超伝導体の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ の構造を示す斜視図である。図3（a）が $n=2$ の場合、図3（b）が $n=3$ の場合を示す。

【0005】図3（a）において、（Cu1, O1～O5）又は（Cu2, O6～O10）からなる CuO_2 2次元シートを含む多成分の層状ペロブスカイト構造を有し、一種のセラミックス超格子となっている。この CuO_2 の2次元平面が超伝導発現の源と考えられている。このような酸化物超伝導体膜を形成するために、酸化しにくいCuの酸化を十分に行うこと、かつデバイスに適用するために平滑な膜をエピタキシャル成長することが必要である。なお、図4は酸化物超伝導体の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ の各構成元素の酸化状態を示す平衡状態図で、横軸に $1000/\text{周囲温度 (K)}$ を示し、縦軸に酸素ガス圧（Torr）の自然対数を示す。各ラインが平衡状態を示し、ラインより上の領域では各式の右の酸化物が生じており、ラインより下の領域では各式の左の混合物が生じている。従って、各構成元素のうちCuを十分に酸化して固体（s）の CuO を形成するのに最も多くの酸素量が必要となる。即ち、Cuの酸化が最も難しいことを示している。

【0006】従来、より平滑な膜をエピタキシャル成長することが可能な有機金属ガスを用いる方法がある。また、酸化力の強いガスを用いることが必要であり、通常、酸化力が強く、危険性の少ない二酸化窒素（ NO_2 ）ガス、又はECR（Electron Cyclotron Resonance）によりイオン化された酸素ガスを用いる方法がある。また、酸化物が形成されているかどうかを確認するため、反射高速電子線回折（RHEED）により、膜の形成中に成長層毎に表面を観察しながら成長を行うことが必要である。ところで、RHEEDによる観察は電子線を用いるので、反応室の内部圧力を 10^{-4} Torr以下にする必要がある。このため、CVD法等圧力が高い状態で形成する方法は適さず、図7に示すような分子線エピタキシ（MBE）装置により減圧して形成する方法を用いる必要がある。

【0007】図5は、このような有機金属分子線エピタキシ（MOMBE）装置の構成図で、原料ガスとして有機金属ガスを用い、酸化性ガスとして酸化力の強い二酸化窒素（ NO_2 ）ガスを用いている。

【0008】図中符号13はチャンバ、14はチャンバ13内に設けられた被形成基板15を載置する基板保持具で、被形成基板15を加熱するためのヒータが内蔵されている。16a、16bは基板保持具14と対向する位置に設けられた、酸化物超伝導体膜を構成する元素を供給する原料供給部で、それぞれCu（DPM）、ガス及びSr（DPM）、ガス（但し、DPMはジビパロイルメタンを示す）についての原料供給部について示す。な

お、その他の構成元素Bi, Caの原料供給部も存在しているが、図面上省略してある。17a, 17bはそれぞれの原料供給部16a, 16bからそれぞれCu (DPM), ガス及びSr (DPM), ガスをチャンバ13内に導入するガス導入口、18a, 18bはそれぞれの原料供給部16a, 16bから原料ガスが飛散するのを遮蔽するシャッタ、21は酸化剤としての二酸化窒素ガスを被形成基板15の表面に供給するNO₂ガス供給手段で、NO₂ガスポンプ19とガス導入ノズル20とを有している。22は被形成基板15上に堆積する膜の構造を調べるRHEEDのEガン、23は前記膜からの反射ビームを投影するRHEEDのスクリーン、24は不要なガスをトラップするための液体窒素を入れた容器からなるシュラウド、25はガスを分析する質量分析装置である。

【0009】なお、図には示していないが、チャンバ13には、チャンバ13内を排気するため排気装置と接続された排気口を有している。次に、図5のMOMBE装置を用いてBi, Sr, Ca, Cu及びOからなる金属酸化膜を形成する方法について説明する。

【0010】まず、チャンバ13内にMgOからなる被形成基板15を搬入し、基板保持具14に載置した後、チャンバ13内を減圧する。次に、内蔵のヒータにより被形成基板15を加熱し、温度700℃に保持する。そして、チャンバ13の内部圧力が所定の圧力に達したら、原料供給部16a, 16bにキャリアガスとしてのArガスを供給し、シャッタ18a, 18bを開けて原料供給部16a, 16bからBi, Sr, Ca及びCuの有機金属を含むArガスをチャンバ13内に放出し、内部圧力を 8×10^{-4} Torrに調整する。これにより、超伝導体の元となるBi, Sr, Ca及びCuを含む金属膜が被形成基板15に堆積していく。このとき、ガス導入ノズル20から二酸化窒素(NO₂)ガスを放出することにより、金属膜を酸化し、薄い膜厚の金属酸化膜を形成する。

【0011】このようにして所定の時間経過した後、被形成基板15上にBi₂, Sr₂, Ca_{n-1}, Cu_n, O_xからなる所定の膜厚の金属酸化膜が形成される。また、図6は、別のMOMBE装置の構成図で、図5のMOMBE装置と異なるところは、酸化性ガスの供給手段として、図5のNO₂ガス供給手段21の代わりにECRにより活性化された酸素ガスを供給する酸化性ガス供給手段を有していることである。図中符号について、図5と同じ符号で示すものは、図5と同じものを示す。その他の符号26は酸素ガスを導入してECRによりマイクロ波エネルギーを共鳴吸収した電子により活性化された酸素ガスを供給する酸化性ガス供給手段を示す。なお、原料ガスとしてCu (DPM), ガス及びSr (DPM), ガス等有機金属ガスを用いていることは図5のMBE装置と同じである。

【0012】次に、図6のMOMBE装置を用いてBi, Sr, Ca, Cu及びOからなる金属酸化膜を形成

する方法について説明する。まず、チャンバ13内にMgOからなる被形成基板15を搬入し、基板保持具14に載置した後、チャンバ13内を減圧する。

【0013】次に、チャンバ13の内部圧力が所定の圧力に達したら、原料供給部16a, 16bにキャリアガスとしてのArガスを供給し、シャッタ18a, 18bを開けて原料供給部16a, 16bからBi, Sr, Ca及びCuの有機金属を含むArガスを供給するとともに、酸化性ガス供給手段26から活性化された酸素ガスをチャンバ13内に放出する。これにより、図5の場合と異なり、気相中で有機金属ガス中の金属元素に酸素が結びつき、これが金属酸化物の構成元素となって順次被形成基板15に堆積していく。

【0014】このようにして所定の時間経過した後、Bi₂, Sr₂, Ca_{n-1}, Cu_n, O_xからなる所定の膜厚の金属酸化膜が被形成基板15に形成される。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のそれぞれのMOMBE装置を用いて形成された金属酸化膜に対する、入射X線の角度を変えながら回折X線の強度を測定し、その原子配列などを解析するX線回折による分析結果によれば、図8ではCu₂, Oのピークのみが認められ、図9ではCuとCu₂, Oのピークのみが認められるとともに、図3(a)に示すペロブスカイト層の(Cu1, O1~O4)又は(Cu2, O6~O9)からなるCuOの結合は認められなかった。このことは、(O1~O4)又は(O6~O9)のなかの酸素が欠乏していることを示している。従って、CuO₂ 2次元シートを含む多成分の層状ペロブスカイト構造が形成されないで、これらの金属酸化膜は超伝導を示さなかった。なお、X線回折では原理上CuO₂は直接観察されず、CuOが観察される。

【0016】この原因を調べるため、電子の照射によりこれらの金属酸化膜から放出される二次電子のエネルギーの分析を行うことにより元素の種類を特定するオージェ電子分光により調査したところ、図10に示すように、金属酸化膜中にはCuとOの他にCが認められた。これは、金属を酸化するために導入された酸素は有機金属ガスに含まれる炭素(C)に取り込まれてしまっていることを示している。なお、有機金属、特にDPMと酸素の反応は非常に複雑で、その機構は現在のところよくわかっていないが、恐らく、CO₂等が生成していると考えられる。従って、酸化物超伝導体が形成されなかった理由は、Cuを十分に酸化することができなかったためだと考えられる。

【0017】これを解決するためには、図4に示すように、酸素圧力を大きくすればよいが、RHEEDが使えなくなるという問題がある。本発明は、かかる従来技術の問題点に鑑みて創作されたものであり、低圧でも十分な酸化力を保持して酸化物超伝導体の形成が可能な酸化

10

20

30

40

50

物超伝導体膜の製造装置及び酸化物超伝導体膜の製造方法の提供を目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】上記課題は、第1に、チャンバと、該チャンバ内の排気装置と、前記チャンバ内に設けられた被形成基板を載置する基板保持具と、酸化物超伝導体を構成する元素を含む有機金属ガスを供給する原料供給手段と、前記有機金属ガスと気相において反応させる活性化された第1の酸素を含むガスを供給する第1の酸化性ガス供給手段と、被形成基板に形成された膜に吹きつける第2の酸素を含むガスを供給する第2の酸化性ガス供給手段とを有する酸化物超伝導体膜の製造装置によって達成され、第2に、減圧雰囲気中に置いた被形成基板を、酸化物超伝導体を構成する元素を含む有機金属ガスに曝すとともに、前記有機金属ガスと気相において反応させる活性化された酸素を含むガスを前記減圧雰囲気中に導入し、かつ、前記被形成基板に形成された膜に酸素を含むガスを吹きつけることを特徴とする酸化物超伝導体膜の製造方法によって達成され、第3に、前記有機金属ガスと気相において反応させる活性化された酸素を含むガスは、ECRにより活性化された酸素を含むガスであることを特徴とする第2の発明に記載の酸化物超伝導体膜の製造方法によって達成され、第4に、前記被形成基板に形成された膜に吹きつける酸素を含むガスは、オゾンガス又は窒素酸化物ガスであることを特徴とする第2又は第3の発明に記載の酸化物超伝導体膜の製造方法によって達成され、第5に、前記減圧雰囲気下における圧力は、 10^{-4} Torr以下であることを特徴とする第2、第3又は第4の発明に記載の酸化物超伝導体膜の製造方法によって達成される。

【0019】

【作 用】図2により本発明の作用について説明する。図2は、本願発明者の実験により本発明の方法を用いて作成された金属酸化膜の構造をX線回折により分析した結果である。

【0020】実験に用いられた試料は次のようにして作成された。即ち、チャンバと、チャンバ内の排気装置と、チャンバ内に設けられた被形成基板を載置する基板保持具と、酸化物超伝導体を構成する元素Bi, Sr, Ca及びCuを含む有機金属ガスの原料供給手段と、有機金属ガスと気相において反応させる活性化された第1の酸素を含むガスを供給する第1の酸化性ガス供給手段と、被形成基板に形成された膜に吹きつける第2の酸素を含むガスを供給する第2の酸化性ガス供給手段とを有するMOMBE装置を用い、減圧雰囲気中に置いたMgOからなる被形成基板を、酸化物超伝導体を構成する元素Bi, Sr, Ca及びCuを含む各有機金属ガス、例えばCu(DPM)、ガス(但し、DPMはジビパロイルメタンを示す)等に曝すとともに、有機金属ガスと気相において反応させるECRにより活性化された酸素ガ

ス(第1の酸素を含むガス)を減圧雰囲気中に導入し、かつ、被形成基板に形成された膜に二酸化窒素(NO_2)ガス(第2の酸素を含むガス)を吹きつけることにより作成された。

【0021】調査は、上記により被形成基板に形成された金属酸化膜の構造をX線回折により分析することにより行った。実験結果によれば、図2に示すように、被形成基板の構成要素のMgOの他に従来の方法では観察されなかったCuOが観察された。これは、有機金属ガス中のCu元素と活性化酸素との気相中における結合作用と、被形成基板上に堆積した膜に吹きつけられた NO_2 ガスの酸化作用との協働により、被形成基板に形成された金属酸化膜の構成元素のCuが十分に酸化されたためと考えられる。これにより、最終的に被形成基板上にBi, Sr, Ca, Cu及びOを含む酸化物超伝導体膜の形成が確認された。

【0022】また、原料ガスとして有機金属ガスを用いているので、形成された酸化物超伝導体膜の平坦性を保持することができる。

【0023】

【実施例】次に、図面を参照しながら本発明の実施例について説明する。図1は、本発明の実施例の酸化物超伝導体膜の形成を行う有機金属分子線エビタキシ(MOMBE)装置の構成図である。有機金属ガスと気相中において反応させる活性化された酸素を含むガスを供給する第1の酸化性ガス供給手段としてECRにより酸素ガスを活性化し、供給する手段を用い、かつ被形成基板に形成された膜に吹きつける第2の酸化性ガス供給手段として酸化力の強い二酸化窒素(NO_2)ガスを供給する手段を用いている。

【0024】図1において、51はチャンバ、52はチャンバ51内に設けられた被形成基板53を載置する基板保持具で、被形成基板53を加熱するためのヒータが内蔵されている。

【0025】また、54a, 54bは基板保持具52と対向する位置に設けられた、酸化物超伝導体膜を構成する元素Bi, Sr, Ca及びCuを供給する原料供給部(原料供給手段)で、それぞれCu(DPM)、ガス及びSr(DPM)、ガス(但し、DPMはジビパロイルメタンを示す)の原料供給部について示す。なお、その他の構成元素Bi, Caの原料供給部も存在しているが、図面上省略してある。55a, 55bはそれぞれの原料供給部54a, 54bからそれぞれCu(DPM)、ガス及びSr(DPM)、ガスをチャンバ51内に放出するガス放出口、56a, 56bはそれぞれの原料供給部54a, 54bから原料ガスが拡散するのを遮断するシャッタである。なお、図には示していないが、チャンバ51には、チャンバ51内を排気するため排気装置と接続された排気口を有している。

【0026】更に、59は酸化性ガスとしての二酸化窒

素(NO_2)ガスを被形成基板53の表面に供給する第2の酸化性ガス供給手段で、 NO_2 ガスボンベ57とガス導入ノズル58を有している。

【0027】また、60は酸素ガス(第1の酸素を含むガス)を導入してECR(電子サイクロトロン共鳴)によりマイクロ波のエネルギーを共鳴吸収により電子に与え、この電子により酸素ガスを活性化して供給する第1の酸化性ガス供給手段を示す。65は活性化される酸素ガスをECR部に導入するガス導入口、66は酸素ガスを活性化するためのマイクロ波エネルギーを伝える導波管、67は活性化された酸素ガスをチャンバ51内に放出するガス放出口、68は電子に共鳴吸収のための特定の周波数の回転運動を与えるための電磁コイルである。

【0028】更に、61は被形成基板53上に堆積した膜の構造を調べるRHEEDのEガン、62は前記膜からの反射ビームを投影するRHEEDのスクリーン、63は不要なガスをトラップするための液体窒素を入れた容器からなるシュラウド、64はチャンバ51内のガスの成分を分析する質量分析装置である。

【0029】次に、図1のMBE装置を用いて酸化物超伝導体となる $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ からなる金属酸化膜を形成する方法について説明する。まず、チャンバ51内に MgO からなる被形成基板53を搬入し、基板保持具52に載置した後、チャンバ51内を減圧するとともに内蔵のヒータにより被形成基板53を加熱し、 $500\sim 700^\circ\text{C}$ に保持する。一方、原料供給部54aの Cu (DPM)液を恒温槽に入れて加熱し、温度 $90\sim 130^\circ\text{C}$ に保持する。

【0030】次いで、チャンバ51の内部圧力が所定の圧力に達したら、原料供給部54a、54bにキャリアガスとしての Ar ガスを供給し、シャッター56a、56bを開けて原料供給部54a、54bから Bi 、 Sr 、 Ca 及び Cu の有機金属を含む Ar ガスを供給するとともに、ECRにより活性化された酸素ガスをガス放出口67からチャンバ51内に放出する。これにより、有機金属ガス中の酸化物超伝導体の構成元素 Cu が活性化された酸素ガスと気相中において結合し、これらが被形成基板53に堆積し、 Bi 、 Sr 、 Ca 、 Cu 及び O を含む膜が形成される。このとき、ガス導入ノズル58から二酸化窒素(NO_2)ガスを放出することにより、被形成基板53上の膜を更に酸化し、薄い膜厚の金属酸化膜を形成する。なお、上記の酸素を含むガス条件は、チャンバ51内で二酸化窒素(NO_2)ガスの分圧が $2\times 10^{-1}\text{Torr}$ に、酸素ガスの分圧が $6\times 10^{-1}\text{Torr}$ になるようにする。即ち、酸素を含むガスの全圧が $8\times 10^{-1}\text{Torr}$ になるようにする。このとき、成長レートは $3\sim 6\text{\AA}/\text{分}$ であった。

【0031】そして、所定の時間経過した後、被形成基板53上に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ からなる所定の膜厚の金属酸化膜が形成される。以上のようにして

形成された金属酸化膜の構造をX線回折により分析した。その結果を図2に示す。図2において縦軸は相対強度を示し、横軸はX線が試料に入射する角度(2θ)を示す。

【0032】図2の結果によれば、被形成基板53の構成要素の MgO の他に従来の方法では観察されなかった CuO の(111)ピークが観察された。これは、有機金属ガス中の Cu 元素と酸素との気相中における結合作用と、被形成基板53上に堆積した膜に吹きつけられた NO_2 ガスの酸化作用との協働により、図4の平衡状態図に示すように、構成元素 Bi 、 Sr 、 Ca 及び Cu のうち最も酸化しにくい、被形成基板53に形成された膜の構成元素の Cu が十分に酸化されたためと考えられる。なお、図4において、縦軸に酸素ガス圧の自然対数を、横軸に $1000/\text{温度}(\text{T})$ 又は温度(T)を示す。

【0033】これにより、 CuO_2 の2次元シートを含む多成分の層状ペロブスカイト構造を有する Bi 、 Sr 、 Ca 、 Cu 及び O を含む酸化物超伝導体が被形成基板53上に最終的に形成されたことが確認された。図3にその構造を示す。

【0034】また、原料ガスとして有機金属ガスを用いているので、形成された酸化物超伝導体膜の平坦性を保持することができる。なお、実施例では、第1の酸化性ガス供給手段60から供給する第1の酸素を含むガスとして活性化された酸素ガスを用いているが、活性化されたオゾンガスを用いることもできる。

【0035】また、第2の酸化性ガス供給手段59から供給する第2の酸素を含むガスとして NO_2 ガスを用いているが、他の酸素を含む酸化性ガスを用いてもよい。

【0036】

【発明の効果】以上のように、本発明の酸化物超伝導体膜の製造装置によれば、有機金属ガスと気相において反応させる活性化された酸素を含む第1のガスを供給する第1の酸化性ガス供給手段と、被形成基板に形成された膜に吹きつける酸素を含む第2のガスを供給する第2の酸化性ガス供給手段とを有している。従って、本発明の酸化物超伝導体膜の製造方法のように、被形成基板を、酸化物超伝導体を構成する元素を含む有機金属ガスに曝すとともに、有機金属ガスと気相において反応させる活性化された酸素を含むガスを減圧雰囲気中に導入し、かつ、被形成基板に形成された膜に酸素を含むガスを吹きつけることにより、低圧でも十分な酸化力を保持して、最も酸化しにくい、金属酸化膜の構成元素の Cu を十分に酸化することができる。

【0037】これにより、 CuO_2 の2次元シートを含む多成分の層状ペロブスカイト構造を有する Bi 、 Sr 、 Ca 、 Cu 及び O を含む酸化物超伝導体を被形成基板上に形成することができる。

【0038】また、原料ガスとして有機金属ガスを用いているので、形成された酸化物超伝導体膜の平坦性を保

持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例のMOMBE装置の構成図である。

【図2】本発明の実施例のMOMBE装置を用いて形成された金属酸化膜の構造のX線回折による調査結果について説明する図である。

【図3】 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ からなる酸化物超伝導体の構造図である。

【図4】 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ からなる酸化物超伝導体の各構成元素の酸化状態を示す平衡状態図である。

【図5】第1の従来例のMOMBE装置の構成図である。

【図6】第2の従来例のMOMBE装置の構成図である。

【図7】第3の従来例のMBE装置の構成図である。

【図8】第1の従来例のMOMBE装置を用いて形成された金属酸化膜の構造のX線回折による調査結果について説明する図である。

【図9】第2の従来例のMOMBE装置を用いて形成された金属酸化膜の構造のX線回折による調査結果について*

*で説明する図である。

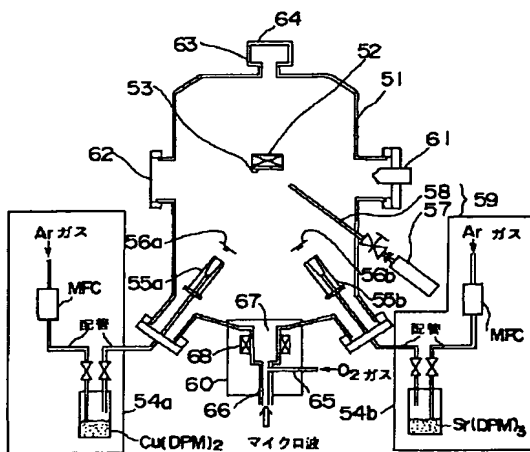
【図10】第1及び第2の従来例のMOMBE装置を用いて形成された金属酸化膜の表面構造のオージェ電子分光による調査結果について説明する図である。

【符号の説明】

- 51 チャンバ、
- 52 基板保持具、
- 53 被形成基板、
- 54a, 54b 原料供給部、
- 55a, 55b, 67 ガス放出口、
- 56a, 56b シャッタ、
- 57 NO_2 ガスポンベ、
- 58 ガス導入ノズル、
- 59 第2の酸化性ガス供給手段、
- 60 第1の酸化性ガス供給手段、
- 61 RHEEDのEガン、
- 62 RHEEDのスクリーン、
- 63 シュラウド、
- 64 質量分析装置、
- 65 ガス導入口、
- 66 導波管、
- 68 電磁コイル。

【図1】

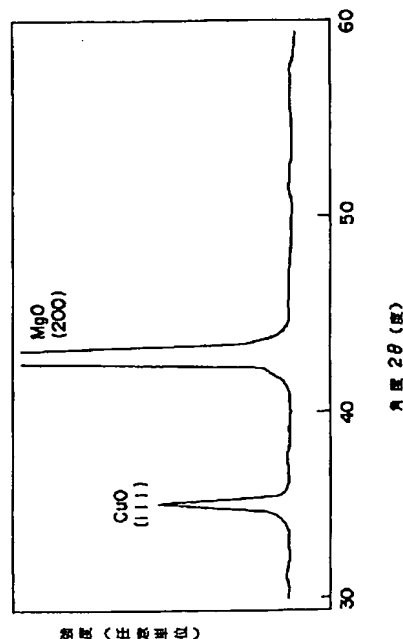
本発明の実施例のMOMBE装置の構成図



- 51 : チャンバ
- 52 : 基板保持具
- 53 : 被形成基板 (原料供給手段)
- 54a, 54b : 原料供給部
- 55a, 55b, 67 : ガス放出口
- 56a, 56b : シャッタ
- 57 : NO_2 ガスポンベ
- 58 : ガス導入ノズル
- 59 : 第2の酸化性ガス供給手段
- 60 : 第1の酸化性ガス供給手段
- 61 : RHEEDのEガン
- 62 : RHEEDのスクリーン
- 63 : シュラウド
- 64 : 質量分析装置
- 65 : ガス導入口
- 66 : 導波管
- 68 : 電磁コイル

【図2】

本発明の実施例のMOMBE装置を用いて形成された金属酸化膜の構造のX線回折による調査結果について説明する図

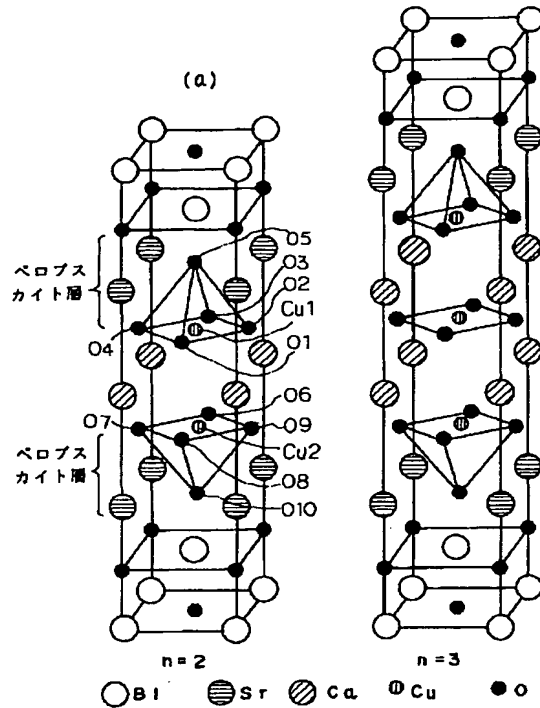


銅酸 (出典特許)

【図3】

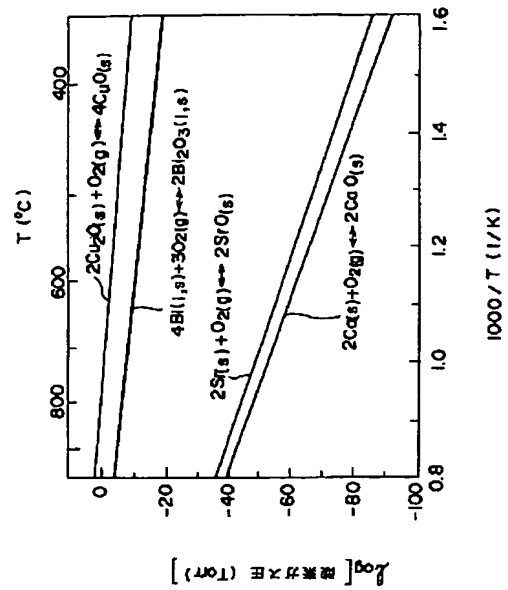
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ からなる酸化物超伝導体の構造図

(b)



【図4】

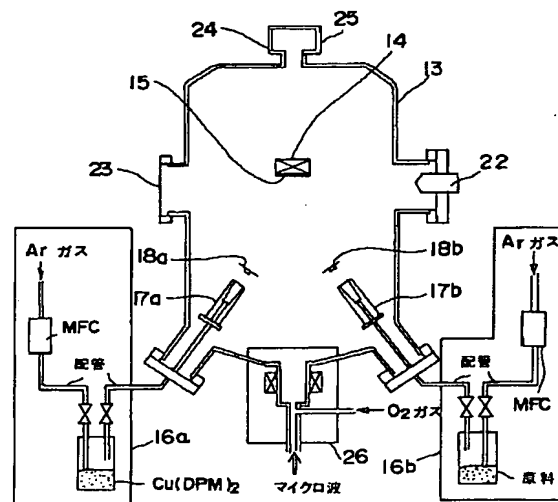
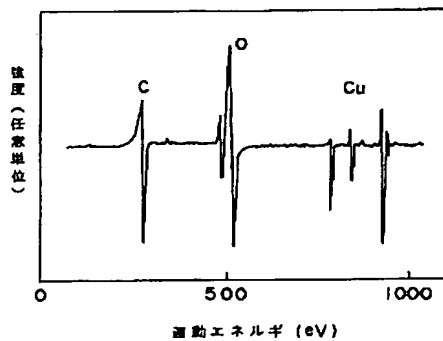
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ からなる酸化物超伝導体の各構成元素の酸化状態を示す平衡状態図



【図6】

第2の従来例のMOMBE装置の構成図

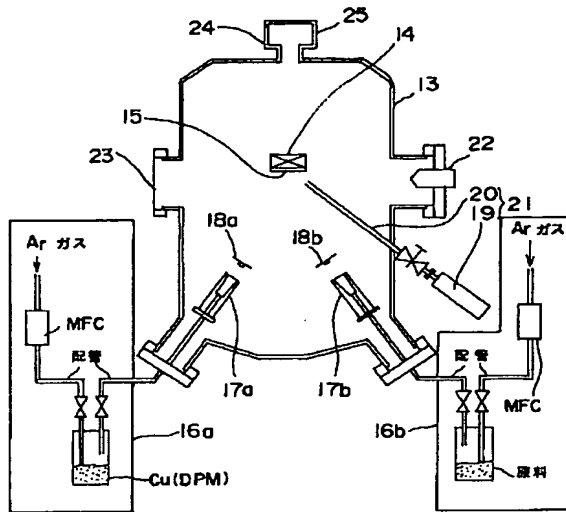
第1及び第2の従来例のMOMBE装置を用いて形成された金属酸化膜の表面構造のオージェ電子分光による調査結果について説明する図



26: 酸化性ガス供給手段

【図5】

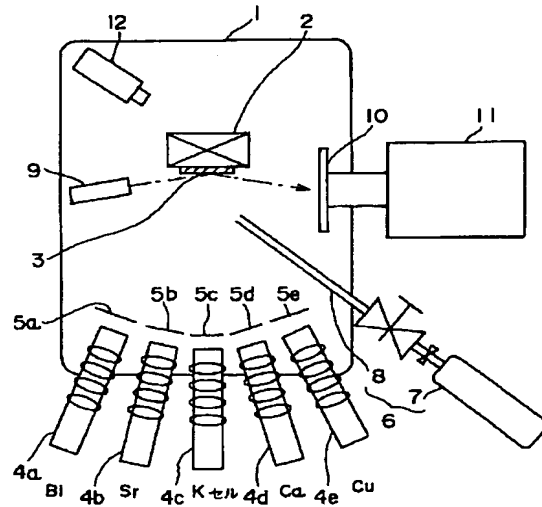
第1の従来例のMOMBE装置の構成図



- | | |
|---------------------------|----------------------------|
| 13: チャンバ | 20: ガス導入ノズル |
| 14: 基板保持具 | 21: NO ₂ ガス供給手段 |
| 15: 基板形成基板 | 22: RHEEDのE ガン |
| 16a, 16b: 原料供給部 | 23: RHEED スクリーン |
| 17a, 17b: ガス導入口 | 24: シュラウド |
| 18a, 18b: シャッター | 25: 質量分析装置 |
| 19: NO ₂ ガスポンペ | |

【図7】

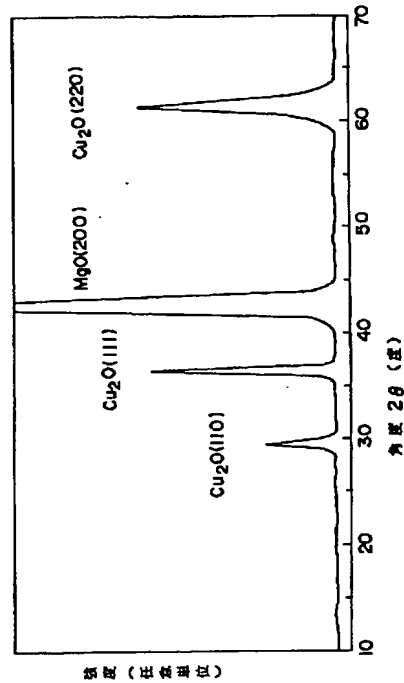
第3の従来例のMBE装置の構成図



- | | |
|---------------------------|-----------------|
| 1: チャンバ | 8: ガス導入ノズル |
| 2: 基板保持具 | 9: 電子銃 |
| 3: 基板形成基板 | 10: RHEED スクリーン |
| 4a-4e: ソース | 11: 加熱ポンプ |
| 5a-5e: シャッター | 12: 質量分析装置 |
| 6: NO ₂ ガス供給手段 | |
| 7: NO ₂ ガスポンペ | |

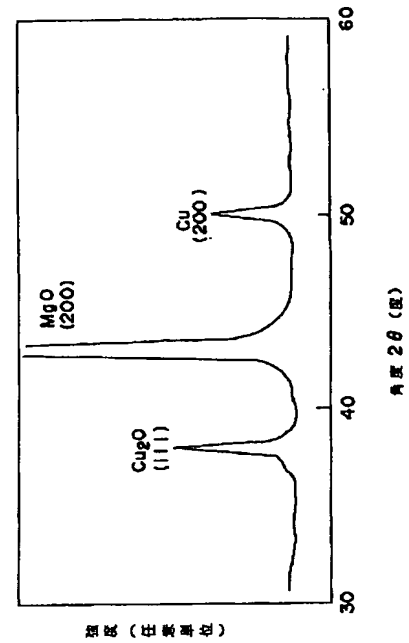
【図8】

第1の従来例のMOMBE装置を用いて形成された金属酸化膜の構造のX線回折による調査結果について説明する図



【図9】

第2の従来例のMOMBE装置を用いて形成された金属酸化膜の構造のX線回折による調査結果について説明する図



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 L 39/24

// H 0 1 B 12/06

識別記号

Z A A B

Z A A

片内整理番号

8728-4M

8936-5G

F I

技術表示箇所